

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251892  
 (43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
 H01M 4/02  
 H01M 10/40

(21)Application number : 11-054134 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC  
 (22)Date of filing : 02.03.1999 (72)Inventor : MUKAI KAZUHIKO  
 OKUDA NARUAKI  
 UKIYOU YOSHIO

**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode active material, having a good cycle characteristic and safety by mixing a lithium-nickel composite oxide with a lithium-manganese composite oxide.

**SOLUTION:** This positive electrode active material for a lithium secondary battery is formed by mixing and crushing a lithium-nickel composite oxide expressed by formula I and a lithium-manganese composite oxide expressed by formula II by the use of a ball mill or the like. In the formulas, M1 and M2 are one or more kinds of metal elements within Al, B, alkaline metal, alkaline earth metal and transition metal, and  $0 < x < 0.3$  and  $0 < y < 0.3$  are satisfied. When the mixture is of 100 wt.%, the content of the lithium-nickel composite oxide is preferably 10-80 wt.%. By individually substituting the Ni site of the crystalline structure of the lithium-nickel composite oxide and the Mn site of the lithium-manganese composite oxide with another element, the crystalline structure can be stabilized. Thereby, the positive electrode active material, capable of constituting the inexpensive lithium secondary battery having good discharge capacity and a good cycle characteristic, can be provided.

L<sub>1</sub>Ni<sub>x</sub>M<sub>1</sub>O<sub>2</sub>

L<sub>1</sub>Mn<sub>y</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

II

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Empirical formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  (M1) Lithium nickel complex oxide expressed with at least one or more sorts of metallic element:  $0 < x < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal, Empirical formula  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  (M2)

Positive active material for lithium secondary batteries which mixes a lithium manganese multiple oxide expressed with at least one or more sorts of metallic element:  $0 < y < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal.

[Claim 2] The positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 which is less than more than 10wt% 80wt% when the mixing ratio of said lithium nickel complex oxide makes 100wt% the sum total of this lithium nickel complex oxide and said lithium manganese multiple oxide.

[Claim 3] Empirical formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  (M1) Lithium nickel complex oxide expressed with at least one or more sorts of metallic element:  $0 < x < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal, Empirical formula  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  (M2) A lithium secondary battery using positive active material which mixes a lithium manganese multiple oxide expressed with at least one or more sorts of metallic element:  $0 < y < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal.

[Claim 4] The lithium secondary battery according to claim 3 which is less than more than 10wt% 80wt% when the mixing ratio of said lithium nickel complex oxide makes 100wt% the sum total of this lithium nickel complex oxide and said lithium manganese multiple oxide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium secondary battery using this positive active material, concerning the positive active material which can constitute the lithium secondary battery using the occlusion and the discharge phenomenon of the lithium ion.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since the lithium secondary battery using the occlusion and the discharge phenomenon of the lithium ion is high energy density, with the miniaturization of a cellular phone in recent years, a video camcorder, a notebook computer, etc., in the field of communication equipment, an information related equipment, etc., it is already put in practical use and has come to spread widely. By one side, while development of an electromobile and a hybrid electric vehicle is hurried also in the field of a car from an environmental problem and a resources problem, the expectation for adopting a lithium secondary battery is growing as power supplies for a drive, such as these electromobiles.

[0003] However, when adopting as a power supply of an electromobile etc., the different characteristic from the case of the use to communication equipment, an information related equipment, etc. is required of a lithium secondary battery. One of them is a cheap thing. In order that the rechargeable battery may use a quite large-sized thing in the case of the power supply for cars, a lot of active materials are needed. Therefore, a cheap thing must be used for an active material, especially positive active material. In the case of the rechargeable battery for electromobiles, in order also to have to assume the case where outdoor neglect of the car is carried out, at the time of elevated-temperature use, the small thing of charge-and-discharge cycle degradation is required. Since a cell is enlarged, to be high also about the safety of the cell itself is demanded further again.

[0004] Now as positive active material which can constitute a 4V class lithium secondary battery A regular arrangement stratified halite structure lithium cobalt multiple oxide ( $LiCoO_2$ ). It considers using regular arrangement stratified halite structure lithium nickel complex oxide ( $LiNiO_2$ ), a Spinel structure lithium manganese multiple oxide ( $LiMn_2O_4$ ), etc. Also in this,  $LiCoO_2$  is easy to compound and serves as positive active material which constitutes the present mainstream from \*\*\*\* called fitness (service capacity is a stake to degradation also by the charge and discharge repeated) in a cycle characteristic. However, cobalt which is a composing element of  $LiCoO_2$ , It is few as resource quantity, and since it is a very expensive element, in the case of the use as a power supply for electromobiles which must use a lot of active materials, the lithium secondary battery which used  $LiCoO_2$  for positive active material will never become practical.

[0005] Although it has theoretical capacity almost comparable as  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$  is expected as next noncommercial use lithium secondary battery positive active material, since occlusion and discharge of more lithium ions are possible, when actually constituted as a lithium cell. However, the cell reaction of  $LiNiO_2$  is activity very much.

The calorific value in a cell reaction is also large, and when a rechargeable battery is constituted only from  $\text{LiNiO}_2$ , it is inferior to safety also with danger, such as ignition and a burst of a cell.

In price, although it is cheaper than  $\text{LiCoO}_2$ , it still is not so cheap as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

[0006]  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is the cheapest in these.

When making a large-sized rechargeable battery constitute, it can become very advantageous positive active material.

However, service capacity falls by the charge and discharge repeated, and it cannot be said about a cycle characteristic that it is good. Under the elevated temperature which especially a cell reaction activates, this cycle characteristic will get worse further.

[0007] Until now, the trial in which the characteristic as active materials, such as a cycle characteristic, is improved is made by a means for other elements to replace the element to compose or to embellish a particle surface about each of  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . However, although a certain amount of characteristic improvement effect can be expected when means, such as element substitution and surface ornamentation, are used, Even if it used independently  $\text{LiNiO}_2$  or  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  which performed this element substitution and surface ornamentation, it could not become a practical lithium secondary battery.

[0008] On the other hand, also making the characteristic as positive active material improve is considered by mixing the lithium multiple oxide of various sorts. About this means, for example to JP,9-320640,A. positive active material -- " -- or [ that it is independent in general formula  $\text{LiMO}_2$  or  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (one or more sorts among / However, M / cobalt, manganese, nickel, and iron) ] -- or the proposal of using lithium content multiple oxide" to mix is made. However, in addition to there being no statement of concrete mixing requirements, it does not clarify about the effect of making it mix, either. this invention person has acquired knowledge by the time it acquires a practical cycle characteristic, that it will not result in the positive active material which only mixed  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made that the problem which the above-mentioned conventional positive active material for lithium secondary batteries has should be solved. That is, this invention is replacing the composing element by other elements about  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It aims at having a good cycle characteristic and safety by mixing so that the characteristic improvement as active material materials, such as crystal structure stabilization, may be aimed at, and both strong point may be harnessed further and a fault may be compensated mutually, and providing the cheap positive active material for lithium secondary batteries.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Positive active material for lithium secondary batteries of this invention is empirical formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_1\text{xO}_2$  (M1). Lithium nickel complex oxide expressed with at least one or more sorts of metallic element:  $0 < x < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal, A lithium manganese multiple oxide expressed with empirical formula  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_2\text{yO}_4$  (M2 is at least one or more sorts of metallic element:  $0 < y < 0.3$  among elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal) is mixed.

[0011] That is, positive active material for lithium secondary batteries of this invention, Service capacity is large and Lithium nickel complex oxide of stratified halite structure of a cycle characteristic of being comparatively good, Safety is high, a lithium manganese multiple oxide of Spinel structure of being very cheap is mixed, it mixes in order to harness these both strong point, and the characteristic of positive active material is improved. And stabilization of a crystal structure, etc. are attained by replacing a Mn site for nickel site [ in / lithium nickel complex oxide / a crystal structure ] with other elements about a lithium manganese multiple oxide as a premise among two sorts of lithium multiple oxides to mix. By having considered it as such

positive active material, positive active material for lithium secondary batteries of this invention has practical service capacity and a good cycle characteristic, and turns into positive active material which is excellent in safety and can constitute a cheap lithium secondary battery. Therefore, a lithium secondary battery of this invention using this positive active material has practical service capacity and a good cycle characteristic, and it excels in safety and it will become cheap.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The embodiment of a lithium secondary battery which used the positive active material for lithium secondary batteries and this positive active material of this invention for the anode is described below.

<LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub><sub>x</sub>O<sub>2</sub>> the 1st substance that constitutes the positive active material for lithium secondary batteries of this invention. It is lithium nickel complex oxide expressed with empirical formula LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub><sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M<sub>1</sub> is at least one or more sorts of metallic element: 0<x<0.3 among the elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal). Since it says that this LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub><sub>x</sub>O<sub>2</sub> could constitute the 4V class lithium secondary battery, and its crystal structure is stable, it is desirable to use the thing of regular arrangement stratified halite structure.

[0013] LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub><sub>x</sub>O<sub>2</sub> uses LiNiO<sub>2</sub> as a base and makes the other elements M<sub>1</sub> replace nickel site in a crystal for the purpose of the characteristic improvement as an active material. M<sub>1</sub> is employable out of the element of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal, it is independent about any one sort, or two or more sorts of things may be used for it. The purpose of the substitution of nickel site is roughly divided and there are two. One of them calls it control of battery characteristic degradation under hot environments, and it is desirable for this purpose to use Co, Mn, etc. for M<sub>1</sub>. Especially, since there is an advantage of it being replaced easily and being easy to compound in Co, if this is taken into consideration, it is more desirable to use Co for M<sub>1</sub>. Another purpose calls it the thermal stability improvement in an active material, and it is desirable for this purpose to use aluminum, B, Fe, Cr, Mg, etc. for M<sub>1</sub>. Since there is an advantage of being cheap in aluminum, especially, it is more desirable to use aluminum, if this is taken into consideration.

[0014] The substitution rate of M<sub>1</sub>, i.e., the value of x in an empirical formula, is set to 0<x<0.3. In the case of x>=0.3, capacity may decrease, and crystallinity may fall [ this ]. For example, when using what is expressed with empirical formula LiNi<sub>1-x1-x2</sub>Co<sub>x1</sub>aluminum<sub>x2</sub>O<sub>2</sub> for the reason mentioned above, it is desirable to be referred to as 0<x1<0.2 and 0<x2<0.1. It is because the capacity per active material falls in the case of x1>=0.2, an unreacted material will remain in the case of x2>=0.1 or crystallinity will fall undesirably.

[0015] LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub><sub>x</sub>O<sub>2</sub> can roughly be divided and can be compounded with a solid phase technique and a liquid phase process. When based on a solid phase technique, it can compound by mixing Li raw material, nickel raw material, and a raw material including the above M<sub>1</sub> by dry type or a wet type, and calcinating at the temperature of about 700–900 \*\* in oxygen, nitrogen, or the atmosphere. For example, in compounding what is expressed with above empirical formula LiNi<sub>1-x1-x2</sub>Co<sub>x1</sub>aluminum<sub>x2</sub>O<sub>2</sub> What mixed LiOH, nickel(OH)<sub>2</sub>, and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Li:nickel:Co:aluminum=1:1-x1-x2:x1:x2 is compoundable by calcinating for 8 hours under the temperature of 800 \*\* among oxygen environment.

[0016] <LiMn<sub>2-y</sub>M<sub>2</sub><sub>y</sub>O<sub>4</sub>> the 2nd substance that constitutes the positive active material for lithium secondary batteries of this invention. It is a lithium manganese multiple oxide expressed with empirical formula LiMn<sub>2-y</sub>M<sub>2</sub><sub>y</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>2</sub> is at least one or more sorts of metallic element: 0<y<0.3 among the elements of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal). Since it says that this LiMn<sub>2-y</sub>M<sub>2</sub><sub>y</sub>O<sub>4</sub> could constitute the 4V class lithium secondary battery, and its crystal structure is stable, it is desirable to use the thing of regular arrangement stratified halite structure.

[0017]  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  uses cheap  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a base, and makes the other elements M2 replace the Mn site in a crystal for the purpose of stabilization of a crystal structure in active material material. M2 is employable out of the element of aluminum, B, an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a transition metal, it is independent about any one sort, or two or more sorts of things may be used for it. Specifically, it is desirable to use nickel, Co, Fe, Cu, aluminum, etc. Especially, since there is an advantage that composition is easy, if this is taken into consideration, it is more desirable [ to nickel it is comparatively cheap, and ] to use nickel for M2.

[0018] The substitution rate of M2, i.e., the value of y in an empirical formula, is set to  $0 < y < 0.3$ . In the case of  $y \geq 0.3$ , this is for an unreacted material to remain, and for crystallinity to fall or for the capacity per active material to decrease too much. For example, when using what is expressed with empirical formula  $\text{LiMn}_{2-y}\text{nickel}_y\text{O}_4$  for the reason mentioned above, it is more desirable to be referred to as  $0 < y < 0.2$ . In the case of  $y \geq 0.2$ , it is because an effect is seldom acquired although the capacity per active material falls.

[0019] Similarly,  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  can roughly be divided and can be compounded with a solid phase technique and a liquid phase process. When based on a solid phase technique, it can compound by mixing Li raw material, a Mn material, and a raw material including the above M2 by dry type or a wet type, and calcinating at the temperature of about 700–900 \*\* in atmosphere, such as oxygen, nitrogen, and the atmosphere. For example, in compounding what is expressed with above empirical formula  $\text{LiMn}_{2-y}\text{nickel}_y\text{O}_4$ . What mixed  $\text{LiOH}$ ,  $\text{nickel(OH)}_2$ , and  $\text{MnO}_2$  to  $\text{Li:nickel:Mn}=1:y:(2-y)$  is compoundable by calcinating at 800 \*\* for 12 hours among oxygen environment.

[0020] <Mixing with  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ >  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  are used as a granular thing. What is necessary is just to classify after grinding what was compounded with the described method even in the thing of a predetermined particle size using devices, such as a ball mill. The positive active material of this invention has the feature in mixing and using  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ . The mixing should just perform the thing after grinding and classification so that it may become uniform with devices, such as a mixer and a V shaped rotary mixer. Mixing is possible also by carrying out grinding classification of both simultaneously. The mixing can adopt a wet type and any dry-type method. If the possibility of decomposition of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  is taken into consideration, it is desirable to carry out by dry type.

[0021] As for the mixture ratio of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ , when both sum total is made into 100wt%, it is desirable for  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  to use less than more than 10wt%80wt%. When  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  will be less than [ 10wt% ], the service capacity of the lithium secondary battery to constitute is small, and a cycle characteristic will become bad. Conversely, in exceeding 80wt%, the safety of the rechargeable battery which the cost of the active material itself becomes high too much, and is constituted is also inferior with some. Therefore, what is necessary is just to determine both mixture ratio according to a price, performance, etc. for which that of the lithium secondary battery which it is going to produce is asked. When the balance of a price and performances (service capacity, a cycle characteristic, safety, etc.) makes an at best more practical lithium secondary battery constitute, it is more desirable for  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  to use less than more than 20wt%50wt%.

[0022] <Lithium secondary battery of this invention using the above-mentioned positive active material> Main composition is explained below about the embodiment of the lithium secondary battery of this invention used for the above-mentioned positive active material. Generally a lithium secondary battery comprises nonaqueous electrolyte to which a lithium ion is moved in between the separator fastened in a lithium ion between occlusion, the anode to emit and a negative electrode, and this anode and negative electrode, and anodes and negative electrodes. In order that the rechargeable battery of this embodiment may also follow this composition,

suppose that the following explanation is given about each of these components.

[0023]The positive active material which mixed the above-mentioned  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  for the lithium ion to occlusion and the positive active material which can be emitted is used for an anode, mixing a conducting material and a binder to this, and accepting necessity — a suitable solvent (carrier fluid) — in addition, what was used as paste state anode laminated wood is applied to collector surfaces, such as a product made from aluminium foil, and it dries, and forms by raising active material density with a press after that. Pressing of the above-mentioned anode laminated wood is carried out, and what was made into the pellet type is stuck to charge collector networks, such as stainless steel, by pressure, and may be formed.

[0024]The conducting material used for an anode is for securing the electrical conductivity of a positive active material layer, and what mixed one sort of carbon substance powdery parts, such as carbon black, acetylene black, and black lead, or two sorts or more can be used for it. The binder can play the role which ties an active material particle, and thermoplastics, such as fluorine-containing resin, such as polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, and fluorocarbon rubber, polypropylene, and polyethylene, can be used for it. Organic solvents, such as N-methyl pyrrolidone, can be used as a solvent which distributes these active materials, a conducting material, and a binder.

[0025]The negative electrode in this embodiment sticks by pressure what made the sheet shaped metal lithium which is negative electrode active material, or made it the sheet shaped like it of a common cell to charge collector networks, such as nickel and stainless steel, and forms it. It can replace with negative electrode active material at metal lithium, and a lithium alloy or a lithium compound can also be used. Occlusion and the carbon substance which can be emitted can be used for negative electrode active material for a lithium ion, and a negative electrode can also be made to constitute as another mode of a negative electrode. Powdery parts, such as organic compound baking bodies, such as black lead natural or artificial as a carbon substance which can be used, and phenol resin, and corks, are mentioned. In this case, a binder is mixed to negative electrode active material, spreading desiccation can be carried out on the surface of foil charge collectors, such as a product made from copper foil, and what added the suitable solvent and was used as paste state negative-electrode laminated wood can also be formed. When a carbon substance is used as negative electrode active material, like an anode, fluorine-containing resin, such as polyvinylidene fluoride, etc. can be used as a negative-electrode binder, and organic solvents, such as N-methyl pyrrolidone, can be used as a solvent.

[0026]It can hold an electrolysis solution, and can pass ion, the separator fastened between an anode and a negative electrode isolating an anode and a negative electrode, and thin fine porous membrane, such as polyethylene and polypropylene, can be used for it. Nonaqueous electrolyte dissolved the electrolyte in the organic solvent, and as an organic solvent, An aprotic organic solvent, for example, ethylene carbonate, propylene carbonate, One sort or these two sorts or more of mixed liquor, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, gamma butyrolactone, acetonitrile, dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, dioxolane, and a methylene chloride, can be used. As an electrolyte in which it is made to dissolve,  $\text{LiI}$  which produces a lithium ion,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ , etc. can be used by making it dissolve. It can replace with nonaqueous electrolyte and a solid electrolyte etc. can also be used.

[0027]The shape can be made into various things, such as a coin type, a lamination type, and cylindrical, although it is a lithium secondary battery of this embodiment which comprises the above thing. Even if it is a case where which shape is taken, as a separator is made to fasten to an anode and a negative electrode, and it is considered as an electrode body and made to flow through the between to the positive pole terminal and negative pole terminal which pass outside from an anode and a negative electrode, respectively, this electrode body is sealed to a cell case with nonaqueous electrolyte, and a cell is completed. The embodiment of the lithium secondary battery mentioned above is only an example, and may be made to already constitute except for the above-mentioned positive active material using a publicly known component.

[0028]

[Example][Evaluation of a cycle characteristic] Based on the above-mentioned embodiment, the lithium secondary battery of this invention which uses the positive active material of this invention which mixes  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  was produced as an example. The lithium secondary battery which consists only of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and which carried out positive-active-material use, and the lithium secondary battery which consist only of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  and which carried out positive-active-material use were produced as a comparative example. And these rechargeable battery \*\*\*\*\* and a charge-and-discharge cycle test were carried out, and it checked that the lithium secondary battery of this invention using the positive active material of this invention was satisfactory practical.

[0029]<Example 1> The rechargeable battery of this example is an 18650 type lithium secondary battery which mixed and used  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  for positive active material. Rule arrayed layer-like halite structure  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  which constitutes positive active material, With the liquid phase process hung up by the above-mentioned embodiment, the precursor of Li, nickel, Co, and aluminum mixed at a predetermined rate was made to coprecipitate, and powder compacting of the mixture was carried out, and among 100% oxygen environment, at 800 \*\*, it calcinated for 12 hours and compounded. Spinel structure  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  which is another structure material, By the solid phase technique explained by the above-mentioned embodiment, grinding mixing of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and the nickel(OH)<sub>2</sub> was carried out with the ball mill, and among 100% oxygen environment, at 930 \*\*, it calcinated for 12 hours and compounded. It mixed so that the weight ratio of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  might be 20wt% and 80wt%, respectively, and these two lithium multiple oxides were used as positive active material. Mixing was performed by dry type using the mixer.

[0030]An anode mixes the polyvinylidene fluoride (PVDF) as the carbon and the binder as a conducting material to the above-mentioned positive active material, obtaining paste state anode laminated wood, using N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as a solvent (carrier fluid), and carrying out coating of this anode laminated wood to the surface of the Al foil charge collector of 20-micrometer thickness -- sheet shaped thing production -- it carried out. The mixture ratio of each substance in anode laminated wood is a weight ratio, and was set to active material:conducting material:binder =90:7:9. The size of the sheet shaped anode was 54 mm in width, and 500 mm in length.

[0031]The negative electrode was produced using the graphitization mesophase microsphere (MCMB) which is an artificial graphite to the active material. PVDF was mixed as a binder to this MCMB, NMP was added as a solvent, paste state negative-electrode laminated wood was obtained, coating of this negative-electrode laminated wood was carried out to the surface of the Cu foil charge collector of 10-micrometer thickness, and the sheet shaped negative electrode was produced. The mixture ratio of negative electrode active material and a binder is a weight ratio, and was set to active material:binder =95:5. The size of the sheet shaped negative electrode was 56 mm in width, and 520 mm in length.

[0032]The sheet shaped anode and negative electrode which were produced in this way were wound around rolled form via the separator which consists of a film made from porous polyethylene, and the electrode body was made to form. This electrode body was inserted in the battery can, and nonaqueous electrolyte was poured in into the battery can, it impregnated with the electrode body, the battery can was sealed, and attachment of a lithium secondary battery was made to complete. Aging was presented with the cell for one week after the end of attachment, and the lithium secondary battery was completed. What dissolved  $\text{LiPF}_6$  which is an electrolyte by the concentration of 1M in the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the volume ratio was used for nonaqueous electrolyte.

[0033]<Comparative example 1 and the comparative example 2> The lithium secondary battery which changed only positive active material was produced to the

rechargeable battery of the above-mentioned Example 1. With the rechargeable battery of the comparative example 1,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  was independently used for positive active material, and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  was used for it with the rechargeable battery of the comparative example 2. What was compounded by the same method as the case of Example 1 was used for these lithium multiple oxides. The rechargeable battery of the comparative example 1 and the comparative example 2 made other component and a manufacturing method for the same the same thing as the rechargeable battery of Example 1 except for positive active material.

[0034]<Charge-and-discharge cycle test> The conditioning was first presented with the rechargeable battery of the above-mentioned example and the comparative example 1, and the comparative example 2. Constant current charge of the conditioning was carried out to the cell voltage 4.1V on condition of current density <sup>2</sup> of 0.25mA/cm, and it performed carrying out constant current discharge on condition of current density 0.25 mA/cm<sup>2</sup> to the cell voltage 3.0V after that by repeating 10 times.

[0035]Under the temperature of 60 \*\* expected to be the maximum of the actual use temperature of a cell to the each second cell that made the conditioning complete, Constant current charge was carried out on condition of current density 1 mA/cm<sup>2</sup> to the cell voltage 4.2V, and the charge-and-discharge cycle test which makes it one cycle to carry out constant current discharge on condition of current density 1 mA/cm<sup>2</sup> to the cell voltage 3.0V after that was done. And the thing service capacity in each cycle was measured about each rechargeable battery. The capacity maintenance rate (service capacity of the service capacity / 1 cycle eye of each cycle) in each cycle searched for from the result of this charge-and-discharge cycle test is shown in drawing 1.

[0036]<Evaluation>  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  so that drawing 1 may show 20wt%, The rechargeable battery of Example 1 using the positive active material of this invention mixed at 80wt% of a rate  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  is understood that the cycle characteristic is improved considerably as compared with the rechargeable battery of the comparative example 2 used independently. The rechargeable battery of the comparative example 1 which used  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  independently shows the capacity maintenance rate with a high 150 cycle eye as expected. Although the rechargeable battery of Example 1 cannot be maintaining as high capacity as the rechargeable battery of the comparative example 1, if the cost of positive active material is compared, it serves as a satisfying value.

It is what maintained balance in the cost aspect and the performance side.

Therefore, when a large-sized lithium secondary battery is considered, it can be said that it is the positive active material which was excellent in cost performance so to speak.

[0037]Although the rechargeable battery of the comparative example 1 shows the capacity maintenance rate higher than the rechargeable battery of Example 1 at the beginning, a maintenance factor becomes low rapidly as a cycle is piled up after that. And it will reverse per 250 cycle eye and a capacity maintenance rate with the more expensive rechargeable battery of Example 1 will be shown after that. From this, it can check that it is the rechargeable battery excellent in the rechargeable battery of Example 1 with which the effect that  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  was mixed is demonstrated, without the case where long-term use is pondered.

[0038]Although not hung up over above-mentioned drawing 1, each of rechargeable batteries which used  $\text{LiNiO}_2$  as positive active material independently, and rechargeable batteries which used  $\text{LiMnO}_4$  as positive active material independently serves as an inferior cycle characteristic.

Therefore, replacing nickel site of each lithium multiple oxide and a Mn site, and attaining stabilization of \*\*\*\*\* can check that it is required in order to acquire a good cycle characteristic.

[0039]Incidentally, the rechargeable battery of Example 1 was 123 mAh/g in initial service capacity per positive-active-material unit weight (service capacity of 1 cycle eye). The initial service capacity at the time of using  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  independently is about 180

mAh/g, and the initial service capacity at the time of using  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  independently is about 90 mAh/g. Therefore, the service capacity of the rechargeable battery of Example 1 should be expected to be  $180 \times 0.2 + 90 \times 0.8 = 108$  mAh/g if the mixture ratio is multiplied simply. However, the surveyed initial service capacity was large with 123 mAh/g like the above. Li which will not contribute to a cell reaction at the retention reaction of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  if it is usual this. It is thought that it is because an intercalation is carried out to  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  in the form which contributes to a cell reaction reversibly. From this, it can check that the positive active material of this invention with which stratified halite structure lithium nickel complex oxide and a Spinel structure lithium manganese multiple oxide were mixed is what also demonstrates the effect of easing the retention reaction resulting from an anode.

[0040] The stratified halite structure lithium nickel complex oxide ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ ) which replaced nickel site by other elements and attained stabilization of the crystal structure when synthesizing the above-mentioned result, The positive active material of this invention which mixed the Spinel structure lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ ) which replaced the Mn site by other elements and attained stabilization of the crystal structure, It can check that it is the positive active material which can constitute the practical lithium secondary battery which was able to balance a price and performance.

[Evaluation about the mixing ratio of two lithium multiple oxides] Various positive active material which is the positive active material of this invention and made the mixing ratio of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  change is used, As an example other than the above-mentioned example, the rechargeable battery of this invention was produced, it is doing a charge-and-discharge cycle test, and such performances were evaluated.

[0041]<Lithium secondary battery of Example 2> In production of a rechargeable battery, first, stratified -- halite structure  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  and Spinel structure  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$ . Three sorts of positive active material mixed to 20wt%:80wt%, 35wt%:65wt%, and 50wt%:50wt%, respectively were adjusted.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{nickel}_{0.1}\text{O}_4$  is the same as what was used in the case of the above-mentioned Example 1.

[0042]Three kinds of sheet shaped anodes were produced by the same method as the case of Example 1 using these three sorts of positive active material. What mixed MCMB and corks (MBC) which were used in above-mentioned Example 1 so that it might be set to MCMB:MBC=7:3 by a weight ratio was used for the negative electrode made to counter this anode as negative electrode active material. And the sheet shaped negative electrode was produced by the same method as the case of Example 1 using this negative electrode active material. Three kinds of each anode and negative electrode were combined, and three kinds of rechargeable batteries of the same composition were produced by the same method as the case of Example 1. The rechargeable battery using the positive active material which mixed  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  so that it might become 20wt% And the rechargeable battery of Example 2-1, The thing the thing it was made to be 35wt% was made to be a rechargeable battery of Example 2-1 and 50wt% was used as the rechargeable battery of Example 2-3.

[0043]<Charge-and-discharge cycle test> By the same method as the case of Example 1, after performing a conditioning, the charge-and-discharge cycle test was presented with each rechargeable battery of Example 2-1 to 2-3. The conditions of a charge-and-discharge cycle test make it one cycle to carry out constant current charge on condition of current density 1 mA/cm<sup>2</sup>, and to carry out constant current discharge on condition of current density 1 mA/cm<sup>2</sup> to the cell voltage 3.0V after that to the cell voltage 4.1V, under the temperature of 60 \*\*. The initial service capacity per positive-active-material unit weight and the capacity maintenance rate after 100 cycles which were searched for from the result of the above-mentioned charge-and-discharge cycle test are shown in drawing 2.

[0044]<Evaluation> -- drawing 2 shows -- as --  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  -- 20wt% ~ 50wt% -- in the mixed range, it can check that the initial service capacity of a rechargeable battery

becomes large by enlarging the rate of the mixing. It is the result of expressing well the advantage of stratified halite structure lithium nickel complex oxide. If there is no cost idea of positive active material, it is desirable to mix many lithium nickel complex oxide. However, if too large, since the cost of positive active material will also increase considerably, in a large-sized rechargeable battery, it becomes lacking in practicality.

[0045]if it sees about a capacity maintenance rate —  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$  — 20wt% – 50wt% — in the mixed range. The capacity maintenance rate after 100 cycles serves as a value exceeding 80%, and any rechargeable battery of Example 2-1 to 2-3 can be satisfied practical. The stratified halite structure lithium nickel complex oxide ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ ) which replaced nickel site by other elements and attained stabilization of the crystal structure when synthesizing these results, In the positive active material of this invention which mixed the Spinel structure lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ ) which replaced the Mn site by other elements and attained stabilization of the crystal structure. The thing of the range whose mixing ratio of lithium nickel complex oxide is 20wt% – 50wt% can check that the practical lithium secondary battery which the balance of service capacity, a cycle characteristic, and a price was able to take can be constituted.

[0046]

[Effect of the Invention]The positive active material for lithium secondary batteries of this invention nickel site, Other elements replace a Mn site, respectively. The stratified halite structure lithium nickel complex oxide ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ ) and the Spinel structure lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ ) aiming at stabilization of the crystal structure, etc. are mixed and constituted. With constituting in this way, the positive active material for lithium secondary batteries of this invention has practical service capacity and a good cycle characteristic, and turns into positive active material which is excellent in safety and can constitute a cheap lithium secondary battery. Therefore, the lithium secondary battery of this invention using this positive active material has practical service capacity and a good cycle characteristic, and it excels in safety and it will become cheap.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** The rechargeable battery using the positive active material of this invention which mixed  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$ . A cycle characteristic with the rechargeable battery which used  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M2}_y\text{O}_4$  independently, respectively is shown.

**[Drawing 2]** In the positive active material of this invention, change of the performance (initial service capacity and capacity maintenance rate) of a rechargeable battery to changing the mixing ratio of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$  is shown.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-251892  
(P2000-251892A)

(43)公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データード(参考)
H 01 M	4/58	H 01 M	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

## 審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号	特願平11-54134	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成11年3月2日 (1999.3.2)	(72)発明者	向 和彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	奥田 匠昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	100081776 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質およびこれを用いたリチウム二次電池

## (57)【要約】

【課題】 良好なサイクル特性と安全性を兼ね備え、かつ、安価なリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 他元素でNiサイトを置換して結晶構造の安定化を図った層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物 ( $L_iNi_{1-x}M1_xO_2$ ) と、他元素でMnサイトを置換して結晶構造の安定化を図ったスピネル構造リチウムマンガン酸化物 ( $L_iMn_{1-x}M2_xO_4$ ) とを混合した正極活物質とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式  $LiNi_xM1_{1-x}O_2$  (M1は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < x < 0.3$ ) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と、組成式  $LiMn_{2-y}M2_yO_4$  (M2は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < y < 0.3$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物とを混合してなるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】前記リチウムニッケル複合酸化物の混合割合は、該リチウムニッケル複合酸化物と前記リチウムマンガン複合酸化物との合計を100wt%とした場合の、10wt%以上80wt%以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】組成式  $LiNi_xM1_{1-x}O_2$  (M1は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < x < 0.3$ ) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と、組成式  $LiMn_{2-y}M2_yO_4$  (M2は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < y < 0.3$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物とを混合してなる正極活物質を用いたリチウム二次電池。

【請求項4】前記リチウムニッケル複合酸化物の混合割合は、該リチウムニッケル複合酸化物と前記リチウムマンガン複合酸化物との合計を100wt%とした場合の、10wt%以上80wt%以下である請求項3に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの吸蔵・放出現象を利用したリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質に関し、また、この正極活物質を利用したリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオンの吸蔵・放出現象を利用したリチウム二次電池は、高エネルギー密度であることから、近年の携帯電話、ビデオカムコーダ、ノートパソコン等の小型化に伴い、通信機器、情報関連機器等の分野では既に実用化され、広く普及するに至っている。また一方で、環境問題、資源問題から、自動車の分野でも電気自動車、ハイブリッド電気自動車の開発が急がれる中、これら電気自動車等の駆動用電源として、リチウム二次電池を採用することへの期待が高まっている。

【0003】ところが、電気自動車等の電源として採用する場合は、通信機器、情報関連機器等への用途の場合は異なる特性がリチウム二次電池に要求される。その一つは、安価なことである。自動車用電源の場合、二次電池はかなり大型のものを使用しなければならない

め、大量の活物質を必要とする。したがって、活物質、特に正極活物質に安価なものを使用しなければならないことになる。また、電気自動車用二次電池の場合は、自動車が屋外放置される場合をも想定しなければならないため、高温使用時においても充放電サイクル劣化の小さいことを要求される。さらにまた、電池が大型化するため、電池自体の安全性についても高いことが要求される。

【0004】現在、4V級のリチウム二次電池を構成できる正極活物質として、規則配列層状岩塩構造リチウムコバルト複合酸化物 ( $LiCoO_2$ )、規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物 ( $LiNiO_2$ )、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物 ( $LiMn_2O_4$ ) 等を用いることが考えられている。この中でも、 $LiCoO_2$ は、合成が容易でかつサイクル特性が良好（繰り返される充放電によっても放電容量が劣化にくい）という理由から、現在の主流を成す正極活物質となっている。ところが、 $LiCoO_2$ の構成元素であるコバルトは、資源量として少なく、非常に高価な元素であるため、大量の活物質を使用しなければならない電気自動車用電源としての用途の場合、正極活物質に  $LiCoO_2$  を用いたリチウム二次電池は、決して実用的なものとはならない。

【0005】 $LiNiO_2$  は、 $LiCoO_2$  とほぼ同程度の理論容量をもつものであるが、実際にリチウム電池として構成した場合に、より多くのリチウムイオンを吸蔵・放出可能であることから、次期民生用リチウム二次電池正極活物質として期待されている。しかし、 $LiNiO_2$  は、電池反応が極めて活性であり、電池反応における発熱量も大きく、 $LiNiO_2$  のみで二次電池を構成した場合、発火、電池の破裂といった危険性をも伴い、安全性に劣るものとなる。また、価格的には、 $LiCoO_2$  より安価であるが、それでも、 $LiMn_2O_4$  程は安価ではない。

【0006】 $LiMn_2O_4$  は、これらの中で最も安価なものであり、大型二次電池を構成させる場合に極めて有利な正極活物質となり得る。ところが、繰り返される充放電により放電容量が低下し、サイクル特性については良好であるとはいえない。特に電池反応が活性化する高温下においては、このサイクル特性はさらに悪化することとなる。

【0007】これまで、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$  のそれぞれについて、組成する元素を他の元素で置換する、あるいは粒子表面を修飾するといった手段で、サイクル特性等の活物質としての特性を改善するといった試みがなされている。ところが、元素置換、表面修飾といった手段を用いた場合、ある程度の特性改善効果は期待できるものの、この元素置換、表面修飾を施した  $LiNiO_2$  または  $LiMn_2O_4$  を単独で用いたとしても、実用的なリチウム二次電池とはなり得なかった。

【0008】一方、多種類のリチウム複合酸化物を混合することにより、正極活物質としての特性を改善させることも考えられる。この手段については、例えば、特開平9-320640号公報には、正極活物質に「一般式  $LiMO_3$  あるいは  $LiM_2O_4$  (但し、Mはコバルト、マンガン、ニッケル、鉄のうち1種以上) を単独かもしれない混合してなるリチウム含有複合酸化物」を用いるという提案がなされている。ところが、具体的な混合条件の記載がないことに加え、混合させることの効果についても明確にされていない。また、本発明者は、 $LiNiO_2$  と  $LiMn_2O_4$  を単に混合した正極活物質では、実用的なサイクル特性を得るまでには至らないとの知見を得ている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来のリチウム二次電池用正極活物質が抱える問題を解決すべくなされたものである。つまり、本発明は、 $LiNiO_2$  および  $LiMn_2O_4$  について、その構成元素を他元素で置換することで、結晶構造安定化等の活物質材料としての特性改善を図り、さらに、両者の長所を活かしかつ欠点を補い合うように混合することで、良好なサイクル特性と安全性を兼ね備え、かつ、安価なリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、組成式  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  ( $M_1$  は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < x < 0.3$ ) で表されるリチウムニッケル複合酸化物と、組成式  $LiMn_{2-y}M_2O_4$  ( $M_2$  は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < y < 0.3$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物とを混合してなることを特徴とする。

【0011】つまり本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、放電容量が大きく、サイクル特性の比較的良好であるという層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物と、安全性が高く、極めて安価であるというスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物とを混合させ、この両者の長所を活かすべく混合し、正極活物質の特性を改善するものである。そして前提として、混合させる2種のリチウム複合酸化物のうち、リチウムニッケル複合酸化物については結晶構造におけるNiサイトを、リチウムマンガン複合酸化物についてはMnサイトを、他の元素によって置換することにより、結晶構造の安定化等を図っている。このような正極活物質としたことにより、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、実用的な放電容量と良好なサイクル特性とを有し、安全性に優れ、かつ、安価なリチウム二次電池を構成できる正極活物質となる。したがって、この正極活物質を用いた本発明の

リチウム二次電池は、実用的な放電容量と良好なサイクル特性とを有し、安全性に優れ、かつ、安価なものとなる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明のリチウム二次電池用正極活物質およびこの正極活物質を正極に用いたリチウム二次電池の実施形態について説明する。

〈 $LiNi_{1-x}M_1O_2$ 〉 本発明のリチウム二次電池用正極活物質を構成する第1の物質は、組成式  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  ( $M_1$  は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素:  $0 < x < 0.3$ ) で表されるリチウムニッケル複合酸化物である。この  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  は、4V級のリチウム二次電池を構成でき、結晶構造が安定しているという理由から、規則配列層状岩塩構造のものを利用するのが望ましい。

〈 $LiMn_{2-y}M_2O_4$ 〉  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  は、 $LiNiO_2$  をベースとし、活物質としての特性改善を目的として、結晶におけるNiサイトを他元素  $M_2$  で置換させたものである。 $M_2$  は、A1、B、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素の中から採用することができ、いずれか1種を単独で、あるいは2種以上のものを用いてもよい。Niサイトの置換の目的は、大きく分けて2つある。その1つは、高温環境下における電池特性劣化の抑制というものであり、この目的のためには、 $M_2$  にC、Mn等を用いるのが望ましい。中でも、Coには容易に置換され合成しやすいという利点があることから、これを考慮すれば、 $M_2$  にCoを用いることがより望ましい。また、もう1つの目的は、活物質の熱安定性の向上というものであり、この目的のためには、 $M_2$  にA1、B、Fe、Cr、Mg等を用いるのが望ましい。中でもA1には、安価であるという利点があることから、これを考慮すれば、A1を用いることがより望ましい。

【0014】  $M_1$  での置換割合つまり組成式中の  $x$  の値は、 $0 < x < 0.3$  とする。これは、 $x \geq 0.3$  の場合は、容量が減少し、また結晶性が低下する可能性がある。例えば、上述した理由により、組成式  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  で表されるものを使用する場合は、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < x < 0.1$  とするのが望ましい。 $x \geq 0.2$  の場合は、活物質あたりの容量が低下して好ましくなく、 $x \geq 0.1$  の場合は、未反応物が残存したり、結晶性が低下してしまうからである。

【0015】  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  は、大きく分けて固相法、液相法によって合成することができる。固相法による場合は、 $Li$  原料、Ni原料、上記  $M_1$  を含む原料を乾式または湿式で混合し、酸素、窒素、あるいは大気中において700~900°C程度の温度で焼成することによって合成することができる。例えば、上記の組成式  $LiNi_{1-x}M_1O_2$  で表されるものを合成する場合には、 $LiOH$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co_2O_3$  およ

び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 1 : 1 - x_1 - x_2 : x_1 : x_2$  に混合したものを、酸素雰囲気中 800 ℃の温度下、8時間焼成することによって合成することができる。

【0016】  $(\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4)$  本発明のリチウム二次電池用正極活物質を構成する第2の物質は、組成式  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  ( $\text{M}_2$  は、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも1種以上の金属元素 :  $0 < y < 0.3$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物である。この  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  は、4V級のリチウム二次電池を構成でき、結晶構造が安定しているという理由から、規則配列層状岩塩構造のものを利用するのが望ましい。

【0017】  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  は、活物質材料の中では安価な  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  をベースとし、結晶構造の安定化を目的として、結晶における  $\text{Mn}$  サイトを他元素  $\text{M}_2$  で置換させたものである。 $\text{M}_2$  は、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素の中から採用することができ、いずれか1種を単独で、あるいは2種以上のものを用いてもよい。具体的には、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$  等を用いるのが望ましい。中でも、 $\text{Ni}$  には比較的安価であり、合成が容易であるという利点があることから、これを考慮すれば、 $\text{M}_2$  に  $\text{Ni}$  を用いることがより望ましい。

【0018】  $\text{M}_2$  での置換割合つまり組成式中の  $y$  の値は、 $0 < y < 0.3$  とする。これは、 $y \geq 0.3$  の場合は、未反応物が残存し、結晶性が低下したり、活物質あたりの容量が減少しすぎるためである。例えば、上述した理由により、組成式  $\text{LiMn}_{2-y} \text{Ni}_y \text{O}_4$  で表されるものを使用する場合は、 $0 < y < 0.2$  とするのがより望ましい。 $y \geq 0.2$  の場合は、活物質あたりの容量が低下する割には、効果があまり得られないからである。

【0019】  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  は、同様に、大きく分けて固相法、液相法によって合成することができる。固相法による場合は、 $\text{Li}$  原料、 $\text{Mn}$  原料、上記  $\text{M}_2$  を含む原料を乾式または湿式で混合し、酸素、窒素、大気等の雰囲気において、700~900℃程度の温度で焼成することによって合成することができる。例えば、上記の組成式  $\text{LiMn}_{2-y} \text{Ni}_y \text{O}_4$  で表されるものを合成する場合には、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  を  $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} = 1 : y : (2 - y)$  に混合したものを、酸素雰囲気中、800℃で12時間焼成することによって合成することができる。

【0020】  $(\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2 \text{と LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4 \text{との混合})$   $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  および  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  は、粒状のものとして用いる。上記方法によって合成したものを、ボールミル等の装置を用いて粉碎後、所定の粒度のものにまで分級すればよい。本発明の正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  と  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  を混合して用いることに特徴がある。混合は、粉碎、分

級後のものを、ミキサー、V型混合機等の装置により均一となるように行えばよい。また、混合は両者を同時に、粉碎分級することによっても可能である。なお、混合は湿式、乾式いずれの方式も採用できる。 $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  の分解の可能性を考慮するのであれば、乾式で行うのが望ましい。

【0021】  $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  と  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  との混合比は、両者の合計を 100wt%とした場合、 $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  が 10wt%以上 80wt%以下とするのが望ましい。 $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  が 10wt%未満となる場合は、構成するリチウム二次電池の放電容量が小さく、サイクル特性が悪いものとなる。逆に 80wt%を超える場合には、活物質自体のコストが高くなりすぎ、構成する二次電池の安全性も若干ながら劣るものとなる。したがって、両者の混合比は、作製しようとするリチウム二次電池のに求められる価格、性能等に応じて決定すればよい。なお、価格と性能（放電容量、サイクル特性、安全性等）のバランスがよくより実用的なリチウム二次電池を構成させる場合は、 $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  が 20wt%以上 50wt%以下とするのがより望ましい。

【0022】  $(\text{上記正極活物質を用いた本発明のリチウム二次電池})$  上記正極活物質に用いた本発明のリチウム二次電池の実施形態について、主要構成を以下に説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挿装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従うため、以下の説明は、30 これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。

【0023】 正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極活物質に上記  $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_1 \text{O}_2$  と  $\text{LiMn}_{2-y} \text{M}_2 \text{O}_4$  を混合した正極活物質を用い、これに導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶剤（分散媒）を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム箔製等の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成する。また上記正極合材を加圧成形し、ペレット状にしたものを、ステンレス等の集電体網に圧着して形成するものであってもよい。

【0024】 正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチルピロリドン等の有機溶媒を用いることが

できる。

【0025】本実施形態での負極は、負極活物質である金属リチウムを、一般的の電池のそれと同様に、シート状にして、あるいはシート状にしたものニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成する。負極活物質には金属リチウムに代え、リチウム合金またはリチウム化合物をも用いることができる。また負極のもう一つの様として、負極活物質にリチウムイオンを吸収・放出できる炭素物質を用いて負極を構成させることもできる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状の負極合材としたものを、銅箔製等の箔集電体の表面に塗布乾燥して形成することもできる。炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチルピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。

【0026】正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過せるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じるLiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>等を用いることができる。なお非水電解液に代えて、固体電解質等を用いることもできる。

【0027】以上のものから構成される本実施形態のリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができます。いずれの形状を探る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させて、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させる。なお、上述したリチウム二次電池の実施形態は、一例に過ぎず、上記正極活物質を除いて、既に公知の構成要素を用いて構成せるものであってよい。

【0028】

【実施例】 [サイクル特性の評価] 上記実施形態に基づいて、LiNi<sub>0.8</sub>M<sub>1</sub>O<sub>2</sub>とLiMn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を混合してなる本発明の正極活物質を使用した本発明のリチウム二次電池を、実施例として作製した。さらに、LiNi<sub>0.8</sub>M<sub>1</sub>O<sub>2</sub>のみからなる正極活物質使用したリチウム

二次電池、およびLiMn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のみからなる正極活物質使用したリチウム二次電池を、比較例として作製した。そしてこれらの二次電池について、充放電サイクル試験を実施し、本発明の正極活物質を用いた本発明のリチウム二次電池が実用的に満足のいくものであることを確認した。

【0029】 (実施例1のリチウム二次電池) 本実施例の二次電池は、正極活物質にLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>とLiMn<sub>2</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>とを混合して用いた1

10 8650型リチウム二次電池である。正極活物質を構成する規則配列層状岩塩構造LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al

<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>は、上記実施形態で掲げた液相法により、所定の割合で混合したLi、Ni、Co、Alの前駆体を共沈させ、その混合物を圧粉し、100%酸素雰囲気中、800°Cで12時間焼成して合成した。また、もう一つの構成物質であるスピネル構造LiMn<sub>2</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>は、上記実施形態で説明した固相法により、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>をボールミルにより粉碎混合し、100%酸素雰囲気中、930°Cで12時間焼成して合成した。

20 10 20のリチウム複合酸化物を、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>とLiMn<sub>2</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>の重量比がそれぞれ20wt%と80wt%となるように混合して正極活物質とした。なお混合は、ミキサーを用いて乾式で行った。

【0030】正極は、上記正極活物質に導電材としてのカーボンと結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤(分散媒)として用いてペースト状の正極合材を得、この正極合材を20μm厚のAl箔集電体の表面に塗工して、シート状のもの作製した。正極合材における各物質の混合比は、重量比で、活物質:導電材:結着剤=90:7:9とした。なお、シート状の正極の大きさは幅54mm、長さ500mmとした。

【0031】負極は、活物質に人造黒鉛である黒鉛化メソフェーズ小球体(MCMB)を用いて作製した。このMCMBに結着剤としてPVDFを混合し、溶剤としてNMPを添加してペースト状の負極合材を得、この負極合材を10μm厚のCu箔集電体の表面に塗工して、シート状の負極を作製した。負極活物質と結着剤との混合比は、重量比で、活物質:結着剤=95:5とした。なお、シート状の負極の大きさは幅56mm、長さ520mmとした。

【0032】このように作製したシート状の正極および負極を、多孔質ポリエチレン製フィルムからなるセパレータを介し、ロール状に捲回して電極体を形成させた。この電極体を電池缶に挿設し、電池缶内に非水電解液を注入し電極体に含浸させ、電池缶を密封してリチウム二次電池の組付けを完了させた。組付け終了後、電池を1週間エージングに供し、リチウム二次電池を完成させた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエ

チルカーボネットとを体積比で1:1に混合した混合溶媒に、電解質であるLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0033】〈比較例1および比較例2のリチウム二次電池〉上記実施例1の二次電池に対して、正極活物質のみを変更したリチウム二次電池を作製した。正極活物質は、比較例1の二次電池ではLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を単独で用い、比較例2の二次電池ではLiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を用いた。これらのリチウム複合酸化物は、実施例1の場合と同様の方法により合成したものを使用した。なお、比較例1および比較例2の二次電池は、正極活物質を除き、他の構成要素およびその製造方法を実施例1の二次電池と同様のものとした。

【0034】〈充放電サイクル試験〉上記実施例および比較例1、比較例2の二次電池をまずコンディショニングに供した。コンディショニングは、電池電圧4.1Vまで電流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流充電し、その後電池電圧3.0Vまで電流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流放電することを、10回繰り返すことによって行った。

【0035】コンディショニングを完了させた各二次電池に対し、電池の実使用温度の上限と見込まれる60℃の温度下、電池電圧4.2Vまで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流充電し、その後電池電圧3.0Vまで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流放電することを1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。そして、それぞれの二次電池について、各サイクルにおける放電容量を測定した。この充放電サイクル試験の結果から求めた、各サイクルにおける容量維持率（各サイクルの放電容量/1サイクル目の放電容量）を図1に示す。

【0036】〈評価〉図1から判るように、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を20wt%、LiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を80wt%の割合で混合させた本発明の正極活物質を用いた実施例1の二次電池は、LiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を単独で用いた比較例2の二次電池と比較して、サイクル特性がかなり改善されているのが判る。また、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を単独で用いた比較例1の二次電池は、予想どおり150サイクル目では高い容量維持率を示している。実施例1の二次電池は、比較例1の二次電池程高い容量を維持できていないものの、正極活物質のコストを比較すれば満足のいく値となっており、コスト面、性能面でバランスのとれたものとなっている。したがって、大型のリチウム二次電池を考えた場合、いわばコストパフォーマンスに優れた正極活物質であるといえる。

【0037】また、比較例1の二次電池は、当初実施例1の二次電池より高い容量維持率を示しているものの、その後サイクルを重ねるにつれ急激に維持率が低くなる。そして、250サイクル目あたりで逆転し、その後

は、実施例1の二次電池のほうが高い容量維持率を示すことになる。このことから、長期使用を考慮した場合、には、LiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>が混合された効果が発揮される実施例1の二次電池が優れた二次電池であることが確認できる。

【0038】なお、上記図1には掲げてないが、LiNiO<sub>2</sub>を単独で正極活物質とした二次電池、およびLiMnO<sub>2</sub>を単独で正極活物質とした二次電池は、いずれも、劣悪なサイクル特性となる。したがって、それぞれのリチウム複合酸化物の、Niサイト、Mnサイトを置換して、結晶構造の安定化を図ることは、良好なサイクル特性を得るために必要であることが確認できる。

【0039】ちなみに、実施例1の二次電池は、正極活物質単位重量あたりの初期放電容量（1サイクル目の放電容量）が123mA·h/gであった。LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を単独で用いた場合の初期放電容量は約180mA·h/gであり、LiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>を単独で用いた場合の初期放電容量は約90mA·h/gである。したがって、実施例1の二次電池の放電容量は、単純に混合比を掛け合わせれば、180×0.2+90×0.8=108mA·h/gと見込まれるはずである。

ところが、実測された初期放電容量は、上記のごとく123mA·h/gと大きくなっていた。これは、通常であればLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>のリテンション反応で電池反応に寄与しなくなるLiが、可逆的に電池反応に寄与する形でLiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>にインターフェーションされるためであると考えられる。このことから、層状岩塙構造リチウムニッケル複合酸化物とスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を混合させた本発明の正極活物質は、正極に起因するリテンション反応を緩和するといった効果をも発揮するものであることが確認できる。

【0040】上記結果を総合すれば、他元素でNiサイトを置換して結晶構造の安定化を図った層状岩塙構造リチウムニッケル複合酸化物（LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>）と、他元素でMnサイトを置換して結晶構造の安定化を図ったスピネル構造リチウムマンガン酸化物（LiMn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>）とを混合した本発明の正極活物質は、価格と性能のバランスがとれた実用的なリチウム二次電池を構成できる正極活物質であることが確認できる。

【2つのリチウム複合酸化物の混合割合についての評価】本発明の正極活物質であってLiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>とLiMn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>との混合割合を変更させた種々の正極活物質を用いて、上記の実施例とは別の実施例として、本発明の二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行うことで、これらの性能について評価した。

【0041】〈実施例2のリチウム二次電池〉二次電池の作製にあたって、まず、層状岩塙構造LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>とスピネル構造LiMn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>とを、それぞれ20wt%:80wt%、35wt%

% : 6.5 wt %, 5.0 wt % : 5.0 wt %に混合した3種の正極活物質を調整した。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ および $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ は、上記実施例1の場合に用いたものと同じものである。

【0042】これら3種の正極活物質を用い、実施例1の場合と同様の方法によって3種類のシート状の正極を作製した。この正極に対向させる負極には、負極活物質として、上記実施例1で使用したMCMBとコークス(MBC)とを、重量比でMCMB : MBC = 7 : 3となるように混合したものを用いた。そしてこの負極活物質を用い、実施例1の場合と同様の方法によって、シート状の負極を作製した。3種類のそれぞれの正極と負極とを組み合わせ、実施例1の場合と同様の方法で、同様の構成の3種類の二次電池を作製した。そして、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を20 wt %となるように混合した正極活物質を用いた二次電池を、実施例2-1の二次電池と、35 wt %となるようにしたものを、実施例2-1の二次電池と、50 wt %となるようにしたものを実施例2-3の二次電池とした。

【0043】〈充放電サイクル試験〉実施例1の場合と同様の方法で、コンディショニングを行った後、実施例2-1～2-3のそれぞれの二次電池を充放電サイクル試験に供した。充放電サイクル試験の条件は、60℃の温度下、電池電圧4.1Vまで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流充電し、その後電池電圧3.0Vまで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流放電することを1サイクルとするものである。上記充放電サイクル試験の結果から求めた、正極活物質単位重量あたりの初期放電容量および100サイクル後の容量維持率を図2に示す。

【0044】〈評価〉図2から判るように、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を20 wt %～50 wt %混合させた範囲では、その混合の割合を大きくしていくことで、二次電池の初期放電容量が大きくなることが確認できる。層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物の利点がよく表された結果である。正極活物質のコストを考えなければ、リチウムニッケル複合酸化物を多く混合することが望ましい。しかし、多すぎれば正極活物質のコストもかなり増大することから、大型二次電池では実用性に

乏しくなる。

【0045】容量維持率についてみれば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を20 wt %～50 wt %混合させた範囲では、実施例2-1～2-3のいずれの二次電池も、100サイクル後の容量維持率が80%を超える値となっており、実用的に満足できるものとなってい。これらの結果を総合すれば、他元素でNiサイトを置換して結晶構造の安定化を図った層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ )と、他元素でMnサイトを置換して結晶構造の安定化を図ったスピネル構造リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_{2-x}\text{M2}_x\text{O}_4$ )とを混合した本発明の正極活物質では、リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が20 wt %～50 wt %の範囲のものは、放電容量、サイクル特性、価格のバランスのとれた実用的なリチウム二次電池を構成できることが確認できる。

【0046】

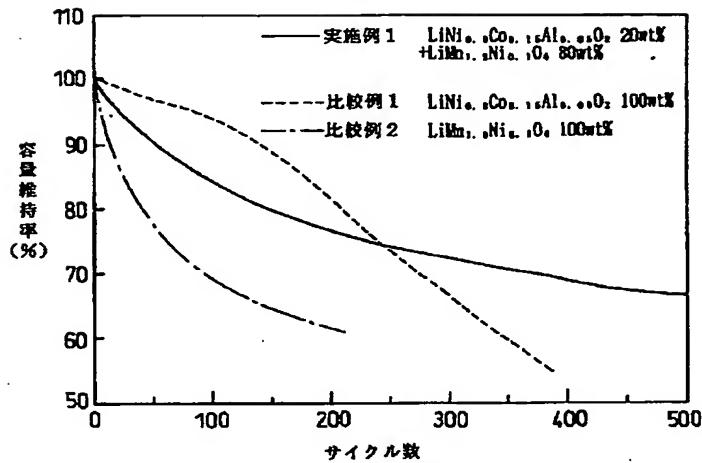
【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、Niサイト、Mnサイトをそれぞれ他元素で置換して結晶構造の安定化等を図った層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ )とスピネル構造リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_{2-x}\text{M2}_x\text{O}_4$ )とを混合して構成するものである。このように構成することで、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、実用的な放電容量と良好なサイクル特性とを有し、安全性に優れ、かつ、安価なリチウム二次電池を構成できる正極活物質となる。したがって、この正極活物質を用いた本発明のリチウム二次電池は、実用的な放電容量と良好なサイクル特性とを有し、安全性に優れ、かつ、安価なものとなる。

【図面の簡単な説明】

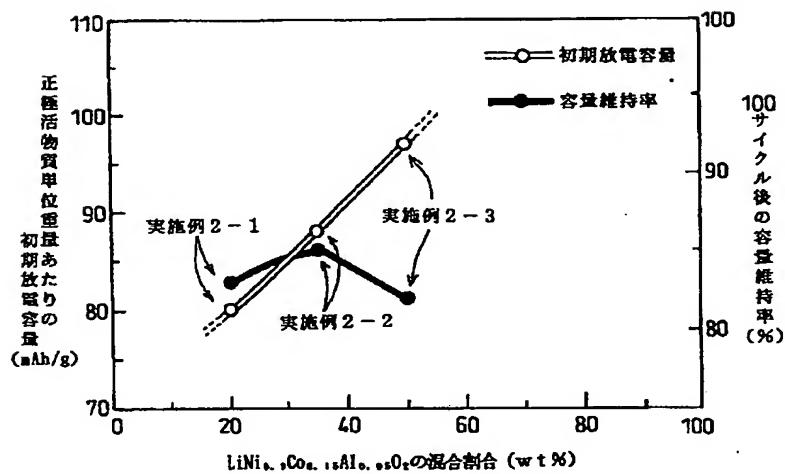
【図1】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{2-x}\text{M2}_x\text{O}_4$ とを混合した本発明の正極活物質を用いた二次電池と、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M2}_x\text{O}_4$ をそれぞれ単独で用いた二次電池との、サイクル特性を示す。

【図2】本発明の正極活物質において、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M1}_x\text{O}_2$ の混合割合を変更することに対する二次電池の性能(初期放電容量および容量維持率)の変化を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 5H003 AA04 AA10 BB05 BC01 BD00  
BD04  
5H014 AA02 AA06 EE10 HH00 HH01  
5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07  
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ16  
HJ01 HJ02